

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 00 / 2132



EU

REC'D 24 MAY 2000

WIPO

PCT

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Bescheinigung

Die Baerlocher GmbH in Unterschleißheim/Deutschland hat eine Patentanmeldung  
unter der Bezeichnung

"Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische  
Harzzusammensetzungen"

am 31. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-  
lichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole  
C 08 L und C 08 K der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 18. April 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 14 798.1

Br...



## Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harzzusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination für bewitterungsstabile halogenhaltige thermoplastische Harzzusammensetzungen, insbesondere auf Polyvinylchlorid - (PVC) - Basis, umfassend Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid, gegebenenfalls oberflächenmodifiziert, eine zinnorganische Verbindung und eine Zinkverbindung.

Halogenhaltige Polymere unterliegen chemischen Abbaureaktionen durch Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung und/oder Wärme, die zu nachhaltigen Beeinträchtigungen der Gebrauchseigenschaften führen können oder bereits zu Problemen während der Verarbeitung führen. Insbesondere neigen PVC-Formteile unter dem Einfluß von Wärme, Wasser und elektromagnetischer Strahlung zu Abbaureaktionen, die zu einer Verschlechterung vor allem der Farbe führen. Zur Verhinderung dieser unerwünschten Abbaureaktionen der Polymerketten werden in die thermoplastischen Polymermassen schon seit langem sogenannte Stabilisatoren eingearbeitet.

Für die Herstellung von Formteilen aus Hart-PVC (PVC-U), wie Fensterprofilen, technischen Profilen, Rohren und Platten, werden wegen der hohen Anforderungen, die an diese Formteile gestellt werden, und aufgrund ihrer guten stabilisierenden Eigenschaften üblicherweise schwermetallhaltige Stabilisatoren eingesetzt. Da Schwermetalle wie Blei und Cadmium aus gewerbehygienischen und umweltpolitischen Gründen zur Stabilisierung von PCV in der Diskussion sind, versucht man, diese Stabilisatoren in zunehmendem Maße durch physiologisch unbedenkliche Stabilisierungssysteme auf Basis von Calcium- oder Zinkverbindungen zu ersetzen. Falls diese Calcium- und Zinkverbindungen zusammen mit geeigneten Additiven, wie Hydrotalkiten, Zeolithen, Hydrocalumiten, Polyolen, Diketonen, Aminouracilen, Cyanuraten und Estern der phosphorigen Säure, eingesetzt werden, können damit gute Ergebnisse erzielt werden.



Calciumhydroxid als Stabilisatorkomponente für Weich-PVC (PVC-P) wird in DE-A-2935689 beschrieben, wobei als weitere Stabilisatorkomponente zwingend mindestens ein phenolisches Antioxidans notwendig ist. Aus EP-B-0394547 ist die Kombination von overbased Erdalkalicarboxylaten mit Zeolith, Calciumhydroxid und Perchloraten bekannt. Die hier beschriebene Kombination ist jedoch nur für den Einsatz in PVC-P für den Innenbereich geeignet. Dies gilt ebenso für die in DE-A-4031401 beschriebenen Stabilisatoren. In DD-A-298799 wird eine Kombination verschiedener feindisperser Calciumverbindungen, die mit Calciumstearat gecoatet werden, und Zinkseifen als Stabilisator für Weich-PVC beschrieben.

Neben den Stabilisierungssystemen auf Basis Blei und Calcium/Zink ist die Verwendung von zinnorganischen Verbindungen seit langem bekannt. In US-A-5,739,188 wird z.B. eine Stabilisatorkombination von Organozinnverbindungen mit phosphorhaltigen Verbindungen beschrieben, in US-A-5,518,662 die Mischung von Methyl- und Butylzinnverbindungen und in US-A-3,933,743 verschiedene Organozinnverbindungen mit niedrigem Zinngehalt. Überwiegend kommen flüssige schwefelhaltige Organozinnverbindungen zum Einsatz. Wegen des starken Eigengeruchs dieser Stoffe müssen bei allen Aufbereitungs- und Verarbeitungsschritten aufwendige lufthygienische Maßnahmen getroffen werden. Nachteilig beim Einsatz dieser zinnorganischen Verbindungen ist ihre im Vergleich zu Systemen auf der Basis von Blei oder Calcium/Zink geringere Bewitterungsstabilität. Diesen Nachteil versucht man durch eine stark erhöhte Pigmentkonzentration auszugleichen. Aufgrund der hohen Abrasivität der üblicherweise als Pigmente eingesetzten Titandioxidqualitäten ist ein erhöhter Verschleiß an Maschinen und Werkzeugen zu beobachten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze zur Verfügung zu stellen, die im Vergleich zu den bekannten Formulierungen eine höhere Thermostabilität aufweist und vorzugsweise für den Einsatz in PVC-U für den Außenbereich geeignet ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend:



- a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können;
- b) mindestens eine Zinnverbindung der allgemeinen Formel (I)



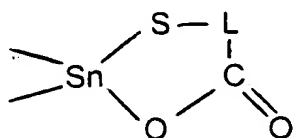
worin n 1 oder 2 ist;

die Gruppen R, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten;

die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, jeweils -S- oder -O- bedeuten; und

die Gruppen R', die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine  $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-C(O)-O-R''}$ -Gruppe oder eine  $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-O-C(O)-R''}$ -Gruppe bedeuten, worin m 0 oder 1 ist, -L- eine divalente Verbindungsgruppe ist, die gewählt wird aus Alkylengruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer Vinylengruppe, und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen ist; oder

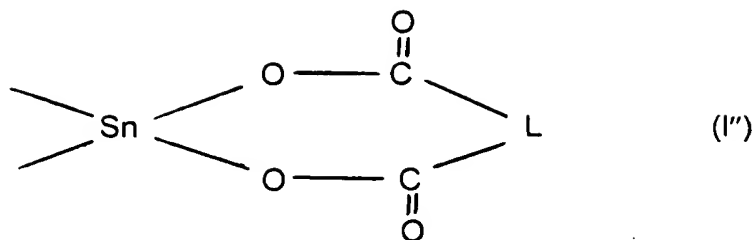
zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden sein können



(I')

oder





worin L wie oben definiert ist; und

- c) mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid;

mit der Maßgabe, daß die Stabilisatorkombination kein Perchlorat enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine thermoplastische Harzzusammensetzung, die mindestens ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz und die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination enthält.

Im folgenden wird die Erfindung mit Bezug auf bevorzugte Ausführungsformen näher beschrieben.

Das als Komponente (a) in der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination verwendete Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid hat vorzugsweise eine Korngröße von höchstens 200 µm, insbesondere im Bereich von 1 bis 20 µm, bestimmt nach dem Laserbeugungsverfahren, Methode Bärlocher malve-01. Das Calciumhydroxid und/oder Calciumoxid kann gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein. Die Oberflächenmodifizierung kann nach bekannten Verfahren und unter Verwendung üblicher Coatingmittel erfolgen. Bevorzugte Coatingmittel sind Fettsäuren.

Die Komponente (a) ist in der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination vorzugsweise in einer Menge von 0,1 - 5 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,2 - 2 Gewichtsteilen, enthalten.



Bevorzugte Zinnverbindungen der allgemeinen Formel (I), die als Komponente (b) der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination eingesetzt werden, werden nachstehend beschrieben:

In der Formel (I) ist R vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist, die insbesondere bevorzugt eine geradkettige Alkylgruppe, beispielsweise eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl- oder n-Octylgruppe ist.

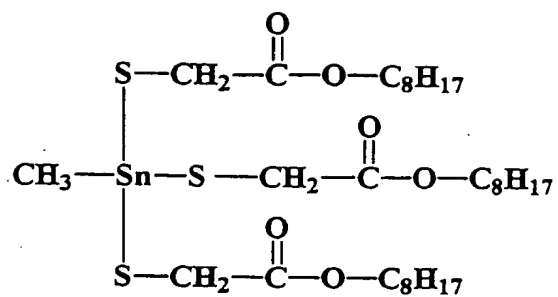
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R' in der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine  $-[C(O)]_m-L-C(O)-O-R''$ -Gruppe oder eine  $-[C(O)]_m-L-O-C(O)-R''$ -Gruppe, worin -L- eine Methylen-, Ethylen- oder Vinylengruppe und R'' eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist. Insbesondere bevorzugt ist R'' eine geradkettige Alkylgruppe, beispielsweise eine n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Undecyl- oder n-Dodecylgruppe.

Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden, worin -L- eine Ethylengruppe oder eine Vinylengruppe bedeutet.

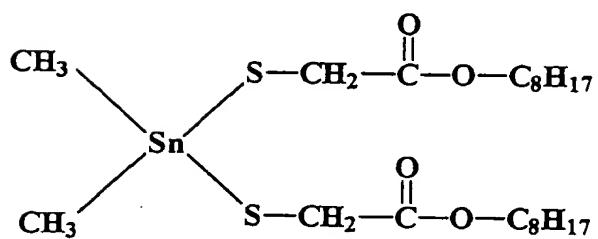
Bevorzugte Beispiele für Zinnverbindungen der Formel (I) sind Methylzinn-tri(thioglycolatester), Dimethylzinn-di(thioglycolatester), n-Butylzinn-tri(thioglycolatester), Di-n-butylzinn-di(thioglycolatester), n-Octylzinn-tri(thioglycolatester), Di-n-octylzinn-di(thioglycolatester), reverse Methylzinn-tri(thioester), reverse Dimethylzinn-di(thioester), Di-n-butylzinn-thiopropionat, Di-n-butylzinn-maleat, Di-n-butylzinn-di(maleinsäureester), Di-n-octylzinn-di(maleinsäureester) oder Di-n-butylzinn-dimercaptide.

Insbesondere bevorzugte Zinnverbindungen der Formel (I) sind:

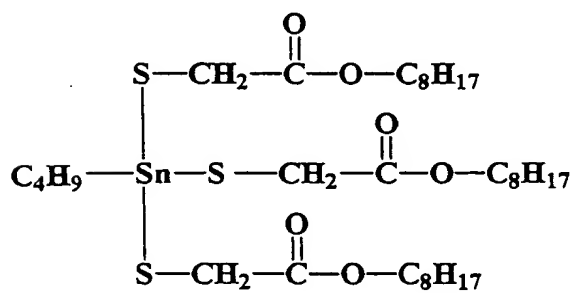




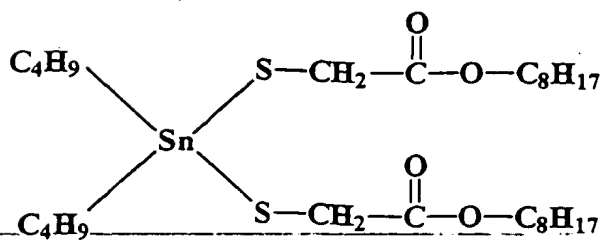
(I-1)



(I-2)

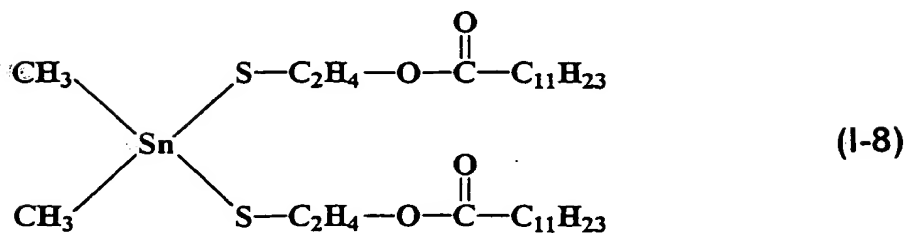
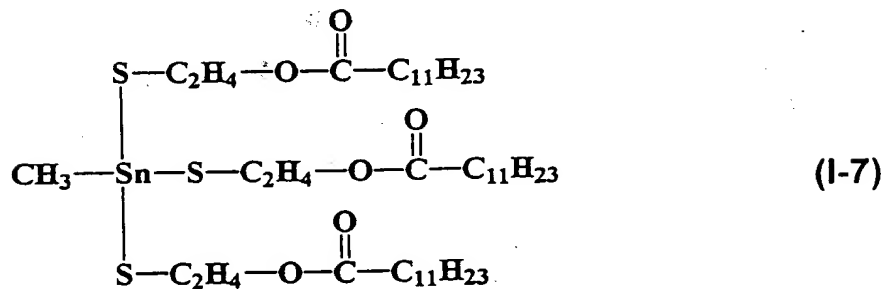
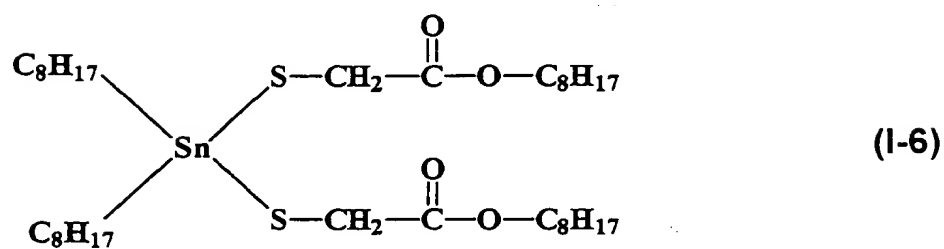
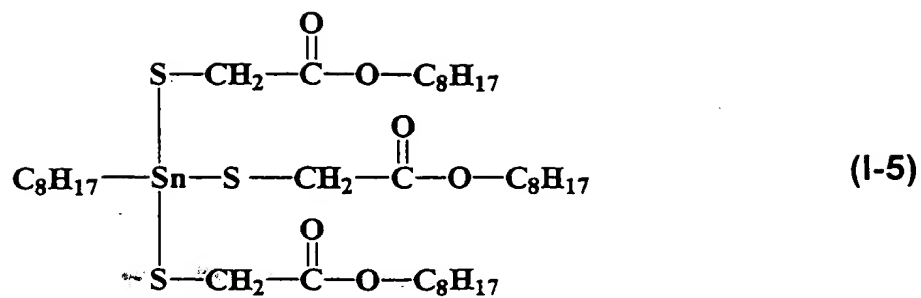


(I-3)

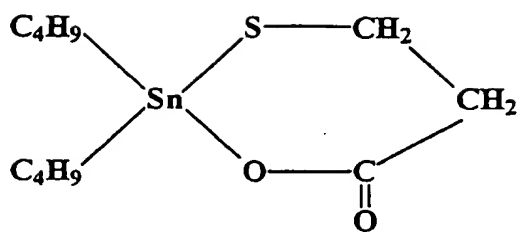


(I-4)

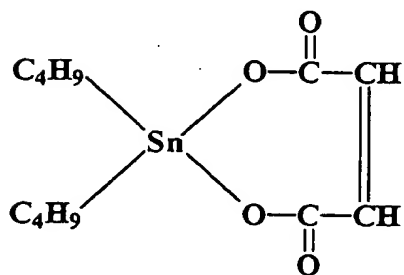




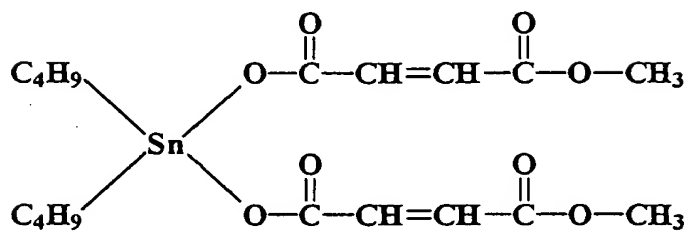




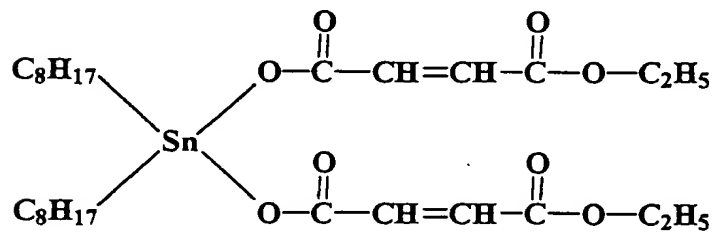
(I-9)



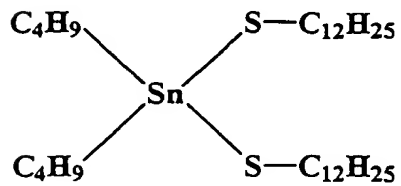
(I-10)



(I-11)



(I-12)



(I-13)



Die Komponente (b) ist in der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination vorzugsweise in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,2 - 2 Gewichtsteilen, enthalten.

Komponente (c) der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination ist mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid. Vorzugsweise wird als Komponente (c) ein Zinksalz einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 18 C-Atomen eingesetzt. Beispiele hierfür umfassen Zinklaurat und Zinkstearat.

Die Komponente (c) ist in der erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination vorzugsweise in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 0,5 - 1,5 Gewichtsteilen enthalten.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination wird vorzugsweise in einer Menge von 0,8 bis 5,5 Gewichtsteilen, insbesondere in einer Menge von 1,1 bis 5,5 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des halogenhaltigen thermoplastischen Harzes, eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination wird bevorzugt für Polyvinylchlorid (PVC) als halogenhaltiges thermoplastisches Harz verwendet.

Der in der vorliegenden Schrift verwendete Begriff Polyvinylchlorid umfaßt gebräuchliche Homo- und Copolymerisate von Vinylchlorid sowie Abmischungen solcher Polyvinylchloridverbindungen mit anderen Polymermassen. Derartige Polymerisate können auf beliebigen Wegen, beispielsweise durch Suspensions-, Emulsions- oder Blockpolymerisation hergestellt worden sein. Ihr K-Wert kann beispielsweise zwischen 50 und 100 liegen.

Es hat sich gezeigt, daß durch Verwendung einer erfindungsgemäßen Stabilisatorkombination Formkörper aus PVC-U für Außenanwendungen hergestellt werden können, die



eine unerwartet hohe Thermostabilität, kombiniert mit einer excellenten Bewitterungsstabilität aufweisen.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann neben den oben beschriebenen Komponenten (a), (b) und (c) noch weitere Bestandteile enthalten. Bevorzugte Beispiele für weitere Bestandteile umfassen:

(d) basische Calcium-Aluminium-Hydroxiphosphite der allgemeinen Formel (II)



worin

$$\frac{2x+5}{2} > y > 0 \quad \text{und}$$

$$0 \leq m \leq 12 \text{ bedeutet.}$$

Verbindungen der allgemeinen Formel (II) werden z.B. in DE 4106411 beschrieben.

(e) basische Calcium-Aluminium-Hydroxycarboxylaten der allgemeinen Formel (III)



worin

$$2 \leq x \leq 12,$$

$$\frac{2x+5}{2} > y > 0,$$

$$0 \leq m \leq 12, \text{ und}$$

$$1 \leq n \leq 8 \text{ bedeutet, und}$$



$A^n$  ein aliphatisches gesättigtes, ungesättigtes, geradkettiges oder verzweigtes ein- oder mehrfunktionelles Carbonsäureanion mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder ein aromatisches oder heteroaromatisches ein- oder mehrfunktionelles Carbonsäureanion mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Das Carbonsäureanion  $A^n$  der allgemeinen Formel (III) kann beispielsweise ausgewählt werden aus Anionen der Malon-, Bernstein-, Adipin-, Fumar-, Malein-, Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, Pyridin-, Benzoe-, Salicyl-, Tartron-, Äpfel-, Wein-, Acetondicarbon-, Oxalessig-, Aconit-, und Zitronensäure. Bevorzugt sind die Anionen der Fumar- und Phthalsäure, insbesondere werden Fumarate eingesetzt.

Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind aus DE 4106404 bekannt.

- (f) Polyole und/oder Disaccharidalkohole wie beispielsweise Trimethylolpropan, Di-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di-Pentaerythrit, Tripentaerythrit, Polyvinylalkohol, Maltit, Isomaltit, Sorbit, Mannit, Lactit, Glycerin, Diglycerin.
- (g) Epoxidverbindungen auf der Basis von pflanzlichen oder tierischen Ölen, wie epoxidiertes Sojaöl oder Rapsöl, epoxidierte Fettsäureester, epoxidierte Glycidylether, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, deren Polymere und Copolymere und epoxidierte Polymere, wie epoxidiertes Polybutadien und epoxidiertes ABS.
- (h) Lineare oder cyclische  $\beta$ -Ketoester und/oder  $\beta$ -Diketone und/oder Triketone und/oder deren Metallsalze;
- (i) Hydrotalkite, wie beispielsweise beschrieben in DE 4425266, EP 0189899, DE 3843581, US 4,883,533, EP 0407139, DE 4031818, DE 4110835, DE 4117034, EP 0522810, DE 4439934 und US 5,352,723.
- (j) Zeolithe, die beispielsweise durch die allgemeine Formel  $M_x^n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot m H_2O$  beschrieben werden, worin  $n$  die Ladung des Kations  $M$  ist und  $n=1$  oder  $2$  ist,  $M$  ein Alkali- oder Erdalkalimetall ist,  $0,8 \leq x$ ;  $y \leq 15$  und  $0 \leq m \leq 300$  ist.



- (k) Aminoverbindungen, die beispielsweise ausgewählt werden aus sterisch gehinderten Aminen (HALS), Aminocrotonsäureverbindungen, Uracilen, Aminosäuren und deren Alkali- und Erdalkalisalze.
- (l) Hydrocalumite der allgemeinen Formel  $\text{AlCa}_x(\text{OH})_{(2x+3)} \cdot m \text{H}_2\text{O}$ ;  $x=1-4$ ;  $m=0-8$ , die beispielsweise in DE-A-4103881 beschrieben werden.
- (m) Erdalkalisalze gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktioneller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann außerdem mindestens ein Gleitmittel enthalten. Gleitmittel können beispielsweise ausgewählt werden aus Paraffinwachsen, Polyethylenwachsen, Polypropylenwachsen, Estergleitmitteln, mono- und/oder polyvalenten Alkoholen, Mono- und/oder Polycarbonsäuren, Amidwachsen und oxidierten Polyethylenwachsen. Gleitmittel werden entsprechend den rheologischen Erfordernissen ausgewählt.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann in beliebiger physikalischer Form, z.B. als Pulvermischung, Press-, Sprüh- oder Microgranulat, Schuppe oder Pastille vorliegen. Diese Produktformen können entweder aus Pulvermischungen durch Druck und/oder Temperatur und/oder durch Zugabe von Granulierhilfsmitteln in Granulatform gebracht werden oder durch Abkühlen bzw. Absprühen von Schmelzen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu Schuppen, Pastillen oder Prills geformt werden. Zur Herstellung von halogenhaltigen Harzmassen können die Einzelsubstanzen direkt oder als Mischung in den o.g. Produktformen vor oder während der Verarbeitung zugegeben werden.

Die halogenhaltige thermoplastische Harzmasse kann dann in an sich bekannter Weise zu Formkörpern geformt werden.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann in Kombination mit üblicherweise eingesetzten Zuschlagstoffen, wie Füllstoffen (z.B. Kreide), Pigmenten (z.B. Titandioxid,



Zinksulfid), Flammenschutzmitteln (z.B. Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid, Antimontrioxid) Verstärkungsmitteln (z.B. Glasfasern, Talkum, Pflanzenfasern) und Weichmachern (z.B. Phthalat-, Phosphat- und/oder Polymerweichmacher, Chlorparaffine) bei der Herstellung von thermoplastischen Formmassen verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele, die in den Rezepturtabellen A und B beschrieben sind, erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken. In den Beispielen wird die thermische Stabilität nach DIN VDE 0472 Teil 614 (HCL-Wert) bestimmt. Hier sollte ein möglichst hoher Wert erreicht werden. Die Bewertung der Bewitterungsstabilität erfolgt durch Messung des b-Wertes (CIE-LAB System) nach 24 monatiger Freibewitterung in Südfrankreich. Nachdem die Profile während des mehrtägigen Postversands nachgedunkelt waren, wurde noch eine siebentägige Freibewitterung in München angeschlossen. Eine gute Bewitterungsstabilität zeigt sich hier in einem möglichst niedrigen b-Wert, der eine nur geringe Gelbverfärbung anzeigt.

#### **Verarbeitung:**

Die Rezepturbestandteile wurden zusammen mit dem PVC und anderen Zuschlagstoffen in einem Heiz/Kühl-Mischer bis zu einer Aufbereitungstemperatur von 120°C gemischt und anschließend auf 40°C abgekühlt. Das so hergestellte Dryblend wurde dann mittels eines Extruders zu Profilen extrudiert.



**Beispiel A**

	A1*	A2*	A3*	A4	A5	A6*	A7*	A8*	A9	A10
S-PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Kreide <sup>1)</sup>	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Schlagzähmacher <sup>2)</sup>	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
TiO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Fließhilfe <sup>4)</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Paraffinwachs	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Oxidiertes PE Wachs	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Calciumstearat <sup>5)</sup>	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Zinkstearat <sup>6)</sup>	--	--	--	0,25	0,5	--	--	--	0,25	0,5
Calciumhydroxid	--	0,5	1,0	0,25	0,5	--	0,5	1,0	0,25	0,5
Zinnstabilisator <sup>7)</sup>	1,5	1,0	0,5	1,0	0,5	--	--	--	--	--
Zinnstabilisator <sup>8)</sup>	--	--	--	--	--	1,5	1	0,5	1,0	0,5

**\* Vergleichsbeispiele**

<sup>1)</sup> Hydrocarb 95 T (Handelsname Fa. Omya)

<sup>2)</sup> Bärodur E-ST 3 (Handelsname Fa. Bärlocher)

<sup>3)</sup> TiPure R 101 (Handelsname Fa. DuPont)

<sup>4)</sup> Bärorapid 10 F (Handelsname Fa. Bärlocher)

<sup>5)</sup> Ceasit 1 (Handelsname Fa. Bärlocher)

<sup>6)</sup> Zinkum 5 (Handelsname Fa. Bärlocher)

<sup>7)</sup> Advastab TM 181 (Handelsname Fa. Morton)

<sup>8)</sup> Bärostab M 25 S (Handelsname Fa. Bärlocher)



Tabelle 1 zeigt die b-Werte nach Bewitterung

**Tabelle 1**

Probe	b-Wert
A1	7,2
A2	7,5
A3	7,7
A4	4,6
A5	4,1
A6	7,1
A7	7,6
A8	8,0
A9	4,3
A10	3,9

Es ist offensichtlich, daß die erfindungsgemäßen Mischungen A4 - A5 bzw. A9 - A10 deutlich niedrigere Werte ergaben.



**Beispiel B**

	<b>B1*</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>
S-PVC	100	100	100
Kreide <sup>1)</sup>	3	3	3
Schlagzähmacher <sup>9)</sup>	7	7	7
TiO <sub>2</sub> <sup>10)</sup>	4,2	4,2	4,2
Fließhilfe <sup>11)</sup>	1	1	1
Paraffinwachs	0,75	0,75	0,75
Oxidiertes PE Wachs	0,15	0,15	0,15
Calciumstearat	1,5	0,5	1,0
Zinkstearat <sup>6)</sup>	--	1,0	0,5
Calciumhydroxid	--	1,0	1,0
Zinnstabilisator <sup>12)</sup>	1,5	0,5	1,0

\* Vergleichsbeispiel

<sup>9)</sup> Bärodus EST4 (Handelsname Fa. Bärlocher)

<sup>10)</sup> Kronos 2220 (Handelsname Fa. Kronos)

<sup>11)</sup> Bärorapid (Handelsname Fa. Bärlocher)

<sup>12)</sup> Bärstab MSO (Handelsname Fa. Bärlocher)

Tabelle 2 zeigt die HCI-Werte nach DIN VDE 0472 Teil 614

**Tabelle 2**

<b>Probe</b>	<b>HCI Wert (min)</b>
B1	22
B2	32
B3	30

Es ist offensichtlich, daß die erfindungsgemäßen Mischungen B2 und B3 deutlich höhere Werte ergaben.



## Patentansprüche

1. Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend:

- a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können;
- b) mindestens eine Zinnverbindung der allgemeinen Formel (I)



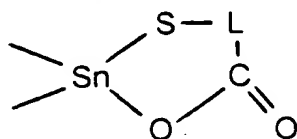
worin n 1 oder 2 ist;

die Gruppen R, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten;

die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, jeweils -S- oder -O- bedeuten; und

die Gruppen R', die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine  $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-C(O)-O-R''}$ -Gruppe oder eine  $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-O-C(O)-R''}$ -Gruppe bedeuten, worin m 0 oder 1 ist, -L- eine divalente Verbindungsgruppe ist, die gewählt wird aus Alkylengruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer Vinylengruppe, und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen ist; oder

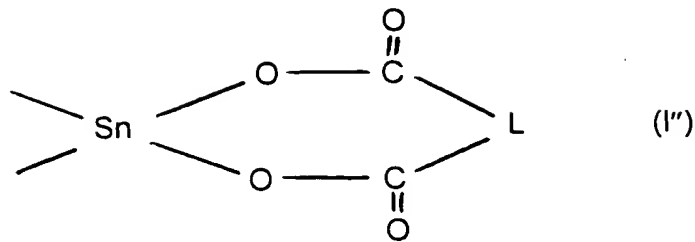
zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden sein können



(I')

oder





worin L wie oben definiert ist; und

- c) mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktionaler aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid;

mit der Maßgabe, daß die Stabilisatorkombination kein Perchlorat enthält.

2. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid mit einer Korngröße von höchstens 200 µm ist.
3. Stabilisatorkombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) in einer Menge von 0,1 - 5 Gewichtsteilen enthalten ist.
4. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist.
5. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin R' eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine  $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-C(O)-O-R''}$ -Gruppe oder eine  $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-O-C(O)-R''}$ -Gruppe ist, worin -L- eine Methylen-, Ethylen- oder Vinylengruppe und R'' eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist.



6. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) mindestens eine Zinnverbindung der Formel (I) ist, worin zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (II'') verbunden, worin -L- eine Ethylengruppe oder eine Vinylengruppe bedeutet.
7. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
8. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) ein Zinksalz einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit 10 bis 18 C-Atomen ist.
9. Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) in einer Menge von 0,1 - 3 Gewichtsteilen enthalten ist.
10. Thermoplastische Harzzusammensetzung, enthaltend mindestens ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz und eine Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Thermoplastische Harzzusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das halogenhaltige thermoplastische Harz Polyvinylchlorid ist.
12. Verwendung der Stabilisatorkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Stabilisierung von halogenhaltigen thermoplastischen Harzen.
13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Stabilisierung von Polyvinylchlorid (PVC).
14. Verwendung nach Anspruch 13 zur Stabilisierung von Hart-PVC (PVC-U).



## Zusammenfassung

### (Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harzzusammensetzungen)

Die Erfindung betrifft eine Stabilisatorkombination für halogenhaltige thermoplastische Harze, umfassend:

- a) Calciumoxid und/oder Calciumhydroxid, die gegebenenfalls oberflächenmodifiziert sein können;
- b) mindestens eine Zinnverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin  $n$  1 oder 2 ist;

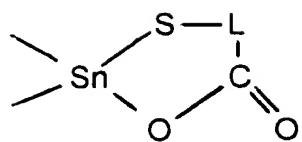
die Gruppen R, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten;

die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, jeweils -S- oder -O- bedeuten; und

die Gruppen R', die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, eine  $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-C(O)-O-R''}$ -Gruppe oder eine  $-\text{[C(O)]}_m\text{-L-O-C(O)-R''}$ -Gruppe bedeuten, worin  $m$  0 oder 1 ist, -L- eine divalente Verbindungsgruppe ist, die gewählt wird aus Alkylengruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder einer Vinylengruppe, und R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen ist; oder

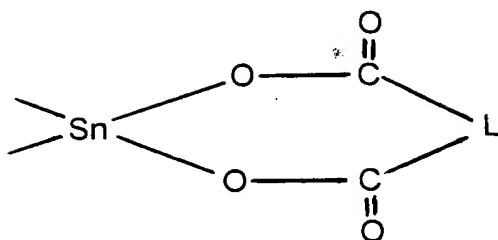
zwei (X-R')-Gruppen miteinander unter Bildung eines heterocyclischen Rings der Formel (I') oder (I'') verbunden sein können





(I')

oder



(I'')

worin L wie oben definiert ist; und

- c) mindestens eine Zinkverbindung, gewählt aus flüssigen und festen Zinksalzen gesättigter, ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter ein- oder mehrfunktio-  
neller aromatischer oder aliphatischer Carbonsäuren, Zinkoxid und Zinkhydroxid;

mit der Maßgabe, daß die Stabilisatorkombination kein Perchlorat enthält.

Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination ist für die Stabilisierung von PVC, insbe-  
sondere von Hart-PVC (PVC-U), geeignet. Mit der erfindungsgemäßen Stabilisator-  
kombination stabilisiertes PVC-U weist eine hohe Thermostabilität und eine hervor-  
ragende Bewitterungsstabilität auf und ist insbesondere für den Außenbereich geeignet.